

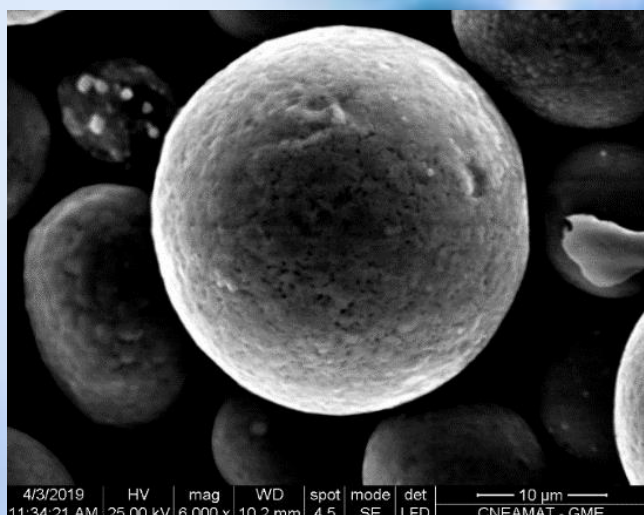


ASOCIACION ARGENTINA
DE MATERIALES

Revista SAM

www.materiales-sam.org.ar Registro Nº ISSN 1668-4788 Volumen 2 - Diciembre 2019

Trabajos presentados en SAM-CONAMET Bariloche 2018



**Micrografía de una
partícula de bronce
recubierta con SiO_2**

Autores: Jorge Gordillo
Enrique Pasqualini
Néstor Gonzalez



REVIEW

Comisión Directiva de la SAM

Presidente:

Raúl Bomaro (Rosario)

Vice Presidente:

Roberto Arce (Santa Fe)

Secretaria:

María Cecilia Marinelli (Rosario)

Pro Secretaria:

Alicia Esther Ares (Misiones)

Tesorera:

Ana Velia Druker (Rosario)

Pro Tesorera:

Sonia Brühl (Concepción del Uruguay)

Vocales Titulares:

Roberto Lucci (Córdoba)

Silvana Sommadossi (Neuquén)

Paula Alonso (Buenos Aires)

Vocales Suplentes:

Analía Roatta (Rosario)

Graciela Bertolino (Bariloche)

Amadeo Daniel Sosa (Mar del Plata)

Revisor de Cuentas:

Hernán Svoboda (Buenos Aires)

Revisor de Cuentas Suplente:

Rubén González (Buenos Aires)

Revista SAM

Editora:

Elena Brandaleze (San Nicolás)

Comité Editorial:

Alicia Ares (Misiones)

Edgardo Benavidez (San Nicolás)

INDICE

● Editorial

Elena Brandaleze

● Sección: Trabajos Técnicos

Efecto del tratamiento térmico post soldadura en un acero ASTM A213 Gr T92 soldado mediante una pasada simple. <i>A.L. Marzocca et al.</i>	1
Desarrollo de mallas electrosoldadas de alta resistencia para refuerzo de estructuras de hormigón. <i>M.A. Castillo et al.</i>	7
Absorción y retención de agua en muestras de hormigón recubiertas por biofilmes. <i>V.G. Rosato et al.</i>	13
Paneles aislantes térmicos de revestimiento interior a partir de residuos celulósicos. <i>N. Ulibarrie et al.</i>	20
Estudio teórico del efecto del molibdeno en la estabilización de defectos cargados de circonia tetragonal. <i>C. Cotes et al.</i>	26
Deposición autocatalítica de nanopartículas de Pd sobre fibra de carbono funcionalizada: Cátodos alternativos para celdas de combustible. <i>F. López et al.</i>	32
Fabricación de palas de una turbina eólica de eje vertical de baja potencia. <i>J.C. Agotegaray et al.</i>	39
Aplicación de zeolita HZSM-11 en la pirólisis de empaques flexibles plásticos. <i>M.V. Rocha et al.</i>	44
Incorporación de estroncio en la estructura cristalina de silicatos de calcio bioactivos sintetizados por sol-gel. <i>A.S. de la Rosa et al.</i>	50
Maquinabilidad en fundiciones de hierro con grafito esferoidal. <i>M.E. Furno et al.</i>	56
Método de recubrimiento con SiO ₂ de micropartículas metálicas, primeros avances. <i>J.A. Gordillo et al.</i>	62
Técnicas de evaluación no destructiva para recipientes a presión fabricados en material compuesto. <i>C.R. Romero Rosero et al.</i>	68

● Sección: Difusión

Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales (SAM-CONAMET 2020).



Editorial

En este número se publican 12 nuevas y valiosas contribuciones de socios de la Asociación Argentina de Materiales SAM. Los trabajos han sido evaluados por pares y seleccionados de acuerdo a los diferentes tópicos que se han contemplado en el congreso SAM CONAMET 2018. Esto facilita que la revista, en cada uno de sus números, pueda cubrir una amplia variedad de áreas temáticas, acorde con nuestra disciplina.

En particular, los artículos corresponden a diversas temáticas asociadas con procesos de tratamientos térmicos post soldadura, desarrollo de mallas soldadas para refuerzos de hormigón, absorción y retención de agua en muestras de hormigón recubiertas por biofilmes, paneles aislantes térmicos de revestimiento interior a partir de residuos celulósicos, estudio teórico del efecto del molibdeno en la estabilización de defectos cargados de circonia tetragonal, deposición autocatalítica de nanopartículas de Pd sobre fibra de carbono funcionalizada para aplicar como cátodos alternativos para celdas de combustible, fabricación de palas de una turbina eólica de eje vertical de baja potencia, aplicación de zeolita HZSM-11 en la pirólisis de empaques flexibles plásticos, incorporación de estroncio en la estructura cristalina de silicatos de calcio bioactivos sintetizados por sol-gel, maquinabilidad en fundiciones de hierro con grafito esférico, método de recubrimiento con SiO_2 de micropartículas metálicas y técnicas de evaluación no destructiva aplicadas en recipientes a presión fabricados con material compuesto.

En nuestra sección "Difusión", realizamos una breve referencia sobre el próximo Congreso SAM CONAMET 2020 organizado por la SAM en nuestro país en la ciudad de Mar del Plata del 12 al 16 de octubre de 2020.



Dra. Ing. Elena Brandaleze
Editora

Departamento Metalurgia
Universidad Tecnológica Nacional
Facultad Regional San Nicolás

Aplicación de zeolita HZSM-11 en la pirólisis de empaques flexibles plásticos.

María V. Rocha¹, Luciana Bonetto¹,
Carla S. Fermanelli¹, Emilce Galarza¹, Maria S. Renzini y Clara Saux¹.

¹Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) – Facultad Regional Córdoba –UTN- CONICET, Maestro Lopez esq. Cruz Roja Argentina, CP: 5016, Córdoba, Argentina.
e-mail: vrocha@frc.utn.edu.ar

RESUMEN

En el presente trabajo se expone la síntesis, caracterización y aplicación de la zeolita HZSM-11 en la pirólisis de residuos plásticos provenientes de la industria alimenticia. Dicha zeolita es obtenida mediante el método de cristalización hidrotérmica a 140°C por 48h, lográndose una importante reducción del tiempo de síntesis respecto al procedimiento tradicional. El material sintetizado fue caracterizado por diferentes técnicas y la degradación de los residuos plásticos fue llevada a cabo por pirólisis térmica y catalítica. Se observó que al emplear catalizadores se produjo un aumento en el porcentaje de hidrocarburos líquidos y mayor selectividad a gases licuados de petróleo.

Palabras clave: Pirólisis, Zeolita HZSM-11; Residuos Plásticos, Combustibles.

ABSTRACT

The aim of this study was to present the synthesis, characterization and application of zeolite HZSM-11 in pyrolysis of plastic waste coming from food industry. The zeolite was obtained through hydrothermal crystallization method at 140 °C for 48 h, achieving a significant reduction in the synthesis time compared to the traditional procedure. The zeolites were characterized by various techniques and the degradation of plastic wastes was carried out in thermal and catalytic pyrolysis conditions. The results showed that the use of catalysts increases the conversion to liquid and improves the selectivity to liquid petroleum gases.

Keywords: Pyrolysis, Zeolite HZSM-11, Plastics Waste, Gasoline.

1. INTRODUCCIÓN

La producción de alimentos industrializados ha crecido de manera exponencial en el mundo, la mayoría de estos productos utilizan polímeros plásticos para sus envolturas; debido a sus características ligeras, alta estabilidad química y baja degradabilidad [1]. Este aumento en el consumo de alimentos es proporcional a la generación de desechos poliméricos y consecuentemente a la contaminación que los flexibles plásticos producen debido a su prolongado tiempo de degradación natural. Por esta razón las empresas generadoras de los desechos son las principales responsables en prestar solución a este inconveniente, ocupándose del ciclo de vida de los citados materiales. La pirólisis catalítica de plásticos ha sido muy estudiada en los últimos años [2-3]. Este proceso consiste en una descomposición térmica de los plásticos en una atmósfera exenta de oxígeno; obteniéndose hidrocarburos gaseosos y líquidos, además de productos sólidos. La acción de un catalizador ayuda a guiar la reacción hacia productos deseados debido a la selectividad que éste ejerce por la disposición de su estructura y a las interacciones con los productos de reacción. La importancia de las zeolitas en diferentes procesos catalíticos heterogéneos se atribuye a sus propiedades, tales como elevada área superficial y estabilidad térmica; fuerte acidez; gran capacidad de adsorción y de intercambio iónico; entre otras [4]. Debido a que el proceso de este tipo de catalizadores lleva tiempos de síntesis relativamente largos, se optó en el presente trabajo por analizar la actividad catalítica de este material sintetizado en menor tiempo para la descomposición térmica de un tipo de empaques flexibles plásticos (polietileno de baja densidad -PEBD-) aportado por una industria alimenticia.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Preparación de los catalizadores

Las zeolitas HZSM-11 fueron sintetizadas mediante el método de cristalización hidrotérmica a 140°C en condiciones de presión autogenerada [5]. Considerando la importancia económica del tiempo de síntesis, se evaluó su efecto en las propiedades texturales y la actividad catalítica en la pirólisis de plásticos. Se propuso la comparación entre materiales obtenidos con 14 y 2 días de cristalización.

La zeolita HZSM-11 tradicional (HZSM-11 (T)) se preparó en un período de cristalización de 14 días, mientras que la muestra (HZSM-11 (2d)) se sintetizó bajo las mismas condiciones en un tiempo de cristalización de 2 días, es decir con una reducción del 86% en los tiempos de síntesis. Los productos sólidos obtenidos fueron filtrados, lavados con agua destilada hasta alcanzar pH neutro y secados en estufa a 120°C durante toda una noche. Luego, los materiales fueron desorbidos en flujo de N₂ (20 ml/min) a temperatura programada (10 °C/min) hasta 500 °C durante 8 h y finalmente calcinados en mufla con aire estático a 500 °C por 8 h para obtener la zeolita NaZSM-11.

La forma amonio de los catalizadores (NH₄-zeolita) se preparó por intercambio iónico con una solución de cloruro de amonio 1M a 80 °C durante 40 h. Luego, los materiales fueron desorbidos en corriente de N₂ y calcinados a 500 °C por 8 h para obtener la forma protónica de ambas zeolitas HZSM-11 (T) y HZSM-11 (2d), respectivamente.

2.2 Caracterización de los catalizadores

Las zeolitas fueron caracterizadas por Difracción de Rayos X (DRX) en un Difractómetro Philips PW 3020 empleando radiación CuK α de longitud de onda 0.1542 nm para la determinación de la estructura cristalina. Los datos de difracción se recogieron entre 2 θ = 5-60°, con un paso de 0.026° y a una velocidad de 5°/min.

Los análisis de infrarrojo (FTIR) se realizaron en un espectrómetro Nicolet iS10 de THERMO SCIENTIFICa los efectos de identificar y cuantificar sitios ácidos del material zeolítico, para tal fin se les adsorbió a las muestras piridina al vacío a temperatura ambiente y desorbió a 400 °C y 10⁻⁴ Torr, empleando una celda termostataizada con una ventana de CaF₂ conectada a una línea de vacío. El número de sitios ácidos de Brønsted y Lewis fue calculado con las bandas de absorción a 1545 cm⁻¹ y 1455 cm⁻¹, respectivamente [6].

La relación molar Si/Al de las zeolitas fue determinada por Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP) en un equipo Varian 715ES, previa digestión por microondas.

Las propiedades texturales de las zeolitas sintetizadas se determinaron mediante Isotermas de adsorción y desorción de N₂ en un equipo Micromeritics Model ASAP 2010 operando a 77K. El área total específica se determinó por el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) en un equipo Pulse Chemisorb 270 de Micromeritics con absorción de N₂ a 77 K. El volumen total del poro (V_p) fue determinado a una presión relativa del gas (p/p₀) = 0,98, asumiendo un llenado completo de los poros. El volumen de microporos (V_{micro}) se calculó empleando el método t-plot.

Los materiales fueron también caracterizados por Resonancia Magnética Nuclear en Sólidos de Al²⁷ por rotación al ángulo mágico (MAS) para determinar el grado de incorporación de las especies de aluminio dentro de la estructura.

2.3 Caracterización de la alimentación

El polímero utilizado en este trabajo fue un empaque flexible plástico de PEBD provisto por una empresa alimenticia. El comportamiento térmico del plástico fue estudiado mediante análisis termogravimétricos (TGA) utilizando una termobalanza modelo TGA/SDTA851e/SF/1100°C Mettler Toledo, en atmósfera inerte de N₂ con un flujo de 50 ml/min, desde temperatura ambiente hasta 600 °C.

2.4 Sistema de reacción

El sistema de reacción consistió en un reactor tubular de lecho fijo, relleno 1/3 parte con partículas de cuarzo. Sobre el mismo se depositó el plástico y el catalizador. El sistema operó a presión atmosférica, con un flujo

de nitrógeno de 20 ml/min, regulado por un controlador de flujo másico (El-Flow Base, Bronkhorst), a una temperatura de 500°C durante 20 minutos. El mismo fue alimentado con 1 g de residuos plásticos y 0,2 g de catalizador.

Los productos líquidos se obtuvieron por condensación de los vapores pirolíticos en su paso a través de una unidad de condensación a -15 °C. Los vapores no condensables se capturaron en una unidad colectora de gases. Los catalizadores luego de ser empleados en la reacción se proceden a calcinar en mufla a 500°C durante 8h con la finalidad de determinar el contenido de residuos sólidos (coque). El mismo se determina por diferencia de peso entre el catalizador antes de ser usado y luego de su tratamiento.

Los productos de reacción líquidos y gaseosos se analizaron en un Cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500 con detector FID y una columna capilar ZB-1 de 30 m de longitud y 0,53 mm de diámetro. La identificación de los compuestos se realizó en un cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 580 acoplado a un espectrómetro de masas Perkin Elmer Clarus SQ 8 S, con una columna Elite-5MS.

2. RESULTADOS

En la Figura 1 se presentan los difractogramas correspondientes a las dos muestras de zeolitas, observándose los picos bien resueltos característicos de las zeolitas con tipología ZSM-11 ($2\theta=7^\circ-9^\circ$ y $2\theta=23^\circ-24^\circ$). Además, se observó que no existen diferencias entre ambos materiales sintetizados a diferentes tiempos de cristalización.

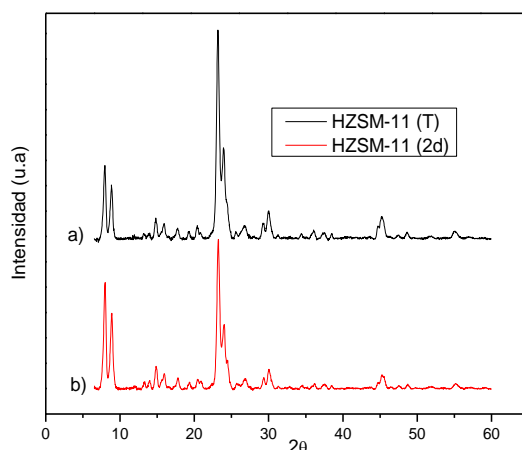


Figura 1: Difractogramas XRD de HZSM-11 (T) y HZSM-11 (2d).

En la Tabla 1 se presenta un resumen de las características fisicoquímicas de los materiales catalíticos utilizados. Por el método BET se obtuvieron las áreas superficiales, observándose que no se produjeron diferencias significativas entre la zeolita sintetizada mediante el procedimiento tradicional y el de menor tiempo de cristalización. Por otra parte, se pudo advertir una disminución en la cantidad de sitios ácidos de Lewis al reducir el tiempo de síntesis (FTIR de piridina adsorbida a temperatura ambiente y desorbida a 400°C).

Tabla 1: Caracterización fisicoquímica de los catalizadores.

CATALIZADOR	ICP	t-PLOT		BET	FTIR		
	Si/Al	V _{Total} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	Area Superficial (m ² /g)	Sitios ácidos de Lewis (μmol/g)	Sitios ácidos de Brønsted (μmol/g)	Brønsted /Lewis
HZSM-11(T)	19,36	0,22	0,13	286	72,30	140,92	1,95
HZSM-11(2d)	23,88	0,20	0,13	283	39,11	121,84	3,12

Las isotermas de las zeolitas sintetizadas mostradas en la Figura 2a) corresponden a isotermas Tipo I (según la clasificación IUPAC) con la presencia de un loop de histéresis a una presión relativa p/p_0 entre 0.4 y 0.97. Por su parte, en la Figura 2b) se presentan los espectros de RMN de los materiales, de la misma puede observarse que ambas muestras exhiben la presencia de un pico alrededor de 54 ppm, el cual es asignado a la posición tetraédrica del aluminio dentro de la red. A su vez, en el espectro de HZM-11 (2d) se aprecia otro pico

alrededor de 0 ppm correspondiente a la posición octaédrica del aluminio extra red. Estos resultados de RMN confirmaron que la mayoría de los átomos de aluminio están incorporados dentro de la red zeolítica.

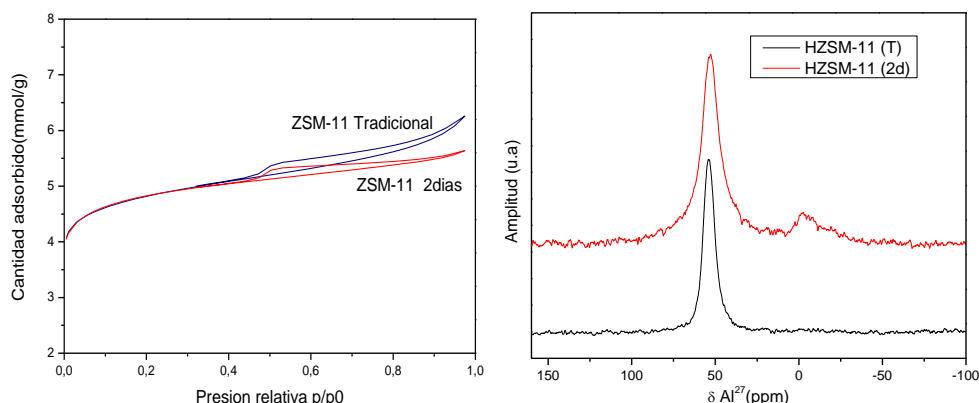


Figura 2: a) Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K de las zeolitas. b) Espectros de RMN de los materiales.

En la Figura 3, se observa el termograma de la degradación delPEBD, utilizado como alimentación en el sistema de reacción. Se pudo observar que dicho material se encuentra estable hasta cerca de los 470°C, temperatura a la que comienza la descomposición de este tipo de plástico. Esta temperatura se utilizó como dato para definir la temperatura del sistema de reacción pirolítico.

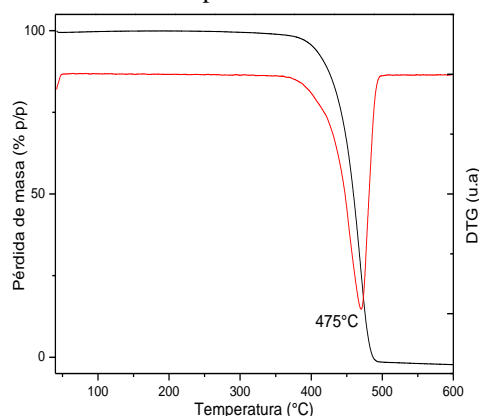


Figura 3: Análisis Termogravimétrico TG y derivada primera del TGA PEBD

3. DISCUSIÓN

Del análisis de los resultados de actividad catalítica de la pirólisis de PEBD utilizando ambos catalizadores, se pudo determinar, tal como se observa en la Tabla 2, que el uso de catalizadores promueve la generación de productos líquidos, con un aumento aproximado del 40% respecto a una reacción puramente térmica. Consecuente a esto, se produjo una disminución de los productos gaseosos y una reducción cercana al 20% de los residuos sólidos. Esto se debe a que el catalizador empleado tiene una alta selectividad de forma y característica acidez que permite un craqueo selectivo hacia esta fracción de productos.

Tabla 2: Rendimiento (%) a productos Líquidos, Gaseosos y Sólidos

PRODUCTOS	TÉRMICA	HZSM-11 (2d)	HZSM-11 (T)
Líquidos	4,67	44,27	41,03
Gases	73,46	54,15	58,77
Sólidos	21,86	1,58	0,20

Analizando los productos gaseosos se pudo observar un aumento en la selectividad hacia gases licuados de petróleoLPG utilizando ambos catalizadores, tal como se observa en la Figura 4.

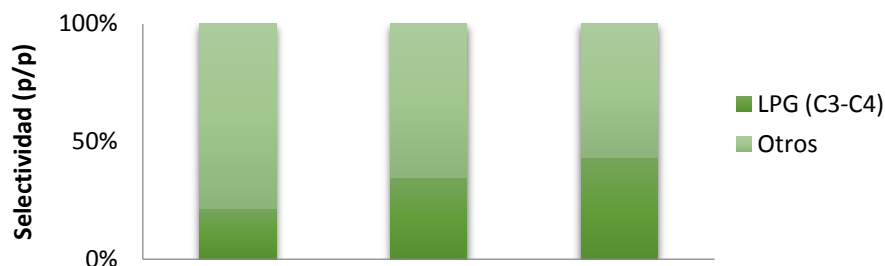


Figura 4: Selectividada LPG en reacciones térmicas y catalíticas.

En la Tabla 3, se presentan las selectividades de los productos líquidos a hidrocarburos aromáticos, cíclicos, lineales y aromáticos policíclicos. Tal como se puede observar, se obtiene un alto porcentaje de selectividad hacia hidrocarburos alifáticos y aromáticos de interés industrial, debido al craqueo selectivo que proporcionan ambos catalizadores. Es importante destacar que no se detectan diferencias sustanciales en la distribución de los distintos productos al emplear ambas zeolitas.

Tabla 3: Selectividad (%p/p) a productos líquido.

PRODUCTOS	HZSM-11 (2d)	HZSM-11 (T)
Hidrocarburos Alifáticos	43,50	41,64
Hidrocarburos Cíclicos	13,52	16,72
Hidrocarburos Aromáticos	37,15	35,95
Aromáticos Policíclicos	1,90	2,46
No identificados	3,14	3,24

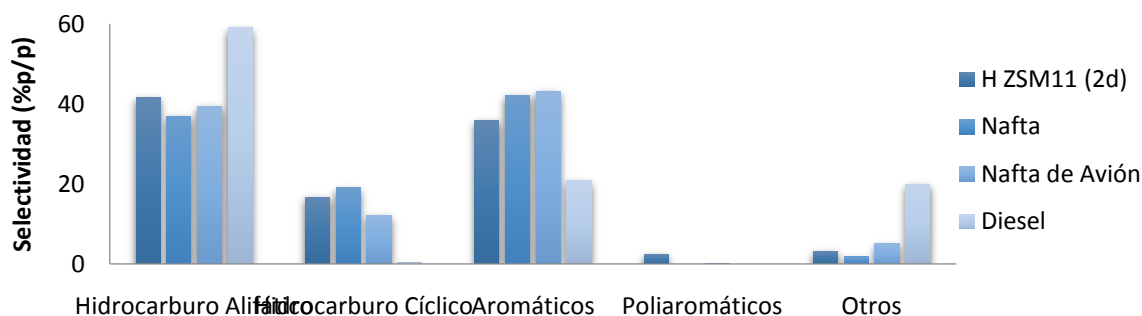


Figura 5: Composición de hidrocarburos líquidos obtenidos con HZSM-11 (2d) en relación a combustibles tradicionales.

Comparando los productos líquidos obtenidos en las reacciones pirólíticas con combustibles tradicionales, se pudo observar que los cortes de hidrocarburos corresponden a las fracciones del rango de las naftas C6-C9, con un alto porcentaje de hidrocarburos aromáticos. A diferencia del diésel que contiene menores porcentajes de hidrocarburos aromáticos y cortes en el rango de C11-C24.

Por cromatografía gaseosa (Figura 6) se pudo observar la similitud en los patrones de una nafta comercial y el líquido pirolítico. Allí se pudo observar picos característicos de compuestos aromáticos como xileno, benceno y tolueno (BTX) en composición similar a las obtenidas en los combustibles tradicionales. También se observó una diferencia respecto a las naftas comerciales, ya que la composición de los productos líquidos contiene compuestos de hidrocarburos lineales de cadena más corta.

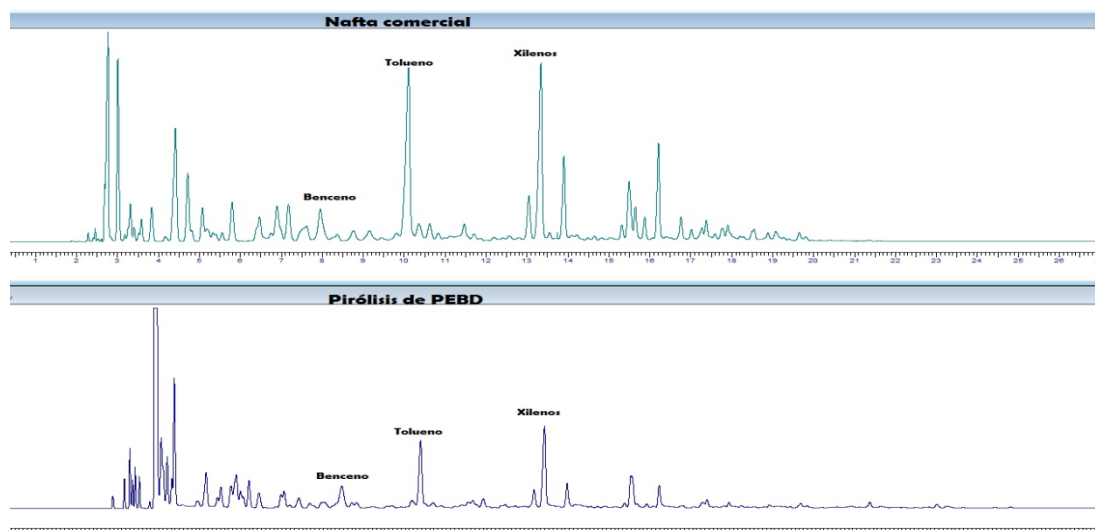


Figura 6: Cromatogramas de los productos líquidos obtenidos con HZSM-11 (2d) en relación a una muestra de nafta tradicional.

4. CONCLUSIONES

La zeolita sintetizada con un menor tiempo de cristalización HZSM-11(2d) exhibió propiedades texturales y comportamiento catalítico semejantes a los de la zeolita HZSM-11(T). Esta importante reducción del tiempo de síntesis permitiría un ahorro económico y energético destacable. Comparando las reacciones de pirólisis puramente térmicas con las catalíticas, se pudo observar que el uso de las zeolitas mejoró la selectividad hacia los productos líquidos de interés, entre ellos hidrocarburos lineales y aromáticos; debido a que los sitios ácidos de Lewis presentes en el material extraen un hidruro de la cadena del polietileno y/o por la adición de un protón a los enlaces C-C en el polímero por acción de los sitios ácidos de Brönsted. Estos productos obtenidos tienen un potencial uso, dada su composición química, correspondiente al rango de las naftas comerciales; con porcentajes altos de productos de interés como son los hidrocarburos aromáticos (BTX-benceno, tolueno y xileno).

Por lo expuesto anteriormente, se puede concluir que las zeolitas HZSM-11 permiten la degradación termocatalítica de residuos plásticos provenientes de la industria alimenticia hacia productos de mayor valor agregado.

5. AGRADECIMIENTOS

Las autoras desean agradecer a CONICET (PIP 11220130100146CO), a UTN (UTN4796).

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. Harshal, S.M. Lawankar, Waste plastic pyrolysis oil alternative fuel for CI engine a review, Research Journal of Engineering Sciences, 2013, 26–34.
- [2] D. K. Ratnasari, M. A. Nahil, P.I T. Williams, Catalytic pyrolysis of waste plastics using staged catalysis for production of gasoline range hydrocarbon oils, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 124, 2017, 631-637.
- [3] M. Sogancioglu, G. Ahmetli, E. Yel, A Comparative Study on Waste Plastics Pyrolysis Liquid Products Quantity and Energy Recovery Potential, Energy Procedia 118, 2017, 221-226.
- [4] M. S.Renzini, U. Sedran and L. B.Pierella, H-ZSM-11 and Zn-ZSM-11 zeolites and their applications in the catalytic transformation of LDPE, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis; 86,2009, 215-220.
- [5] Chu,P. (1973). U.S. Patent No. 3,709,979. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [6] C. A. Emeis, Determination of integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridina Adsorbed on Solid Acid Catalysts, Journal of Catalysis 141, 1993, 347-354.